

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

57-010335

(43)Date of publication of application : 19.01.1982

(51)Int.Cl.

B01J 21/04  
B01J 35/04  
B01J 37/10

(21)Application number : 55-083565

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 20.06.1980

(72)Inventor : UENO HIDEAKI  
KINOSHITA HIROO  
NODA FUMIYOSHI

## (54) PRODUCTION OF MONOLITH CATALYST CARRIER

## (57)Abstract

PURPOSE: To form an alumina layer of a platy crystal form on the surface, and obtain a catalyst of high activity and a long life despite the decrease in carrier metals by covering a monolith carrier with activated alumina powder slurry and aging the same in hot water then drying and firing the same.

CONSTITUTION: At the time of producing a monolith catalyst carrier for purification treatment of the waste gases of internal combustion engines or the like, first activated alumina powder slurry is coated on a monolith carrier, and after it is aged in hot water, it is dried and fired. Then, an alumina layer of platy crystal structure is formed on the surface of the monolith carrier, and therefore the catalyst having good activity and durability despite reduction of the metal to be deposited to a half is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-10335

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)1月19日

B 01 J 21/04

7202-4G

発明の数 1

35/04

7624-4G

審査請求 未請求

37/10

7624-4G

(全 6 頁)

## ⑮ モノリス触媒担体の製造方法

豊田市秋葉町 8 丁目 21-100

⑯ 特 願 昭55-83565

⑰ 発 明 者 野田文好

豊田市宮口町 2 丁目 2-25

⑱ 出 願 昭55(1980)6月20日

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社

⑳ 発 明 者 植野秀章

豊田市トヨタ町 1 番地

豊田市太林町 9 丁目 99

㉑ 代 理 人 弁理士 専優美 外 1 名

㉒ 発 明 者 木下裕雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

モノリス触媒担体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

モノリス担体に活性アルミナ粉末スラリーをコーティングした後、熱水中で養生して、乾燥、焼成することにより、モノリス担体表面に板状結晶組織のアルミナ層を形成することを特徴とするモノリス触媒担体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関の排出ガス等を浄化処理するために使用されるモノリス触媒担体の製造方法に関するものである。

内燃機関の排出ガスを無公害化する目的で粒状触媒を用いた処理装置が実用化されている。このような装置においては、内燃機関等の振動により粒子間の摩滅が生ずるためその活性や寿命の低下を防ぐことが困難であつた。また、同時に粉塵公害を発生するおそれもあつた。このような摩滅等の問題を解決する方法として、粒

状触媒にかえてモノリス触媒を用いる方法がある。

上記モノリス触媒は、いずれもコージライト等からなるモノリス担体の表面に活性アルミナ層を形成し、この活性アルミナ層に担体 1 当たり 1 ～ 5 g の白金等の貴金属が担持されている。このモノリス触媒の活性アルミナ層は、細孔径が小さいもの或いはアルミナ組織が比較的平坦なものである。このようなアルミナ層では反応物質のアルミナ層内での拡散および接触が不十分となり、即ち触媒の実効表面積を大きくすることができず、担持した貴金属を全て有効に作用させることが少なく、触媒活性を向上させるために高価な貴金属の使用量を理論的必要量よりも増加させなくてはならなかつた。

この問題を解決する方法として、本発明者等は先に活性アルミナをコーティングしたモノリス担体をフッ化物雰囲気中で焼成することによつて板状の  $\alpha$ - $Al_2O_3$  結晶を形成させる方法を提案したが、この場合アルミナ層は比表面積の小

さい $\alpha$ - $Al_2O_3$ のものしか得られなかつた。

本発明は、上記問題を解決するもので、反応物質のアルミナ層内での拡散を容易ならしめる触媒担体の製造方法を提供するものである。

本発明は、モノリス担体に活性アルミナ粉末スラリーをコーティングした後、熱水中で養生して乾燥、焼成することによつて、モノリス担体表面に板状結晶組織のアルミナ層を形成することを特徴とする。

本発明方法を以下に具体的に説明する。

担体表面のアルミナ層は、例えば無機酸または有機酸により安定化したアルミナゾルに蒸留水を加え、必要に応じて硝酸アルミニウムを添加して混合し、これに活性アルミナを加えアルミナスラリーを調製し、このスラリー中にモノリス担体を数十秒間浸漬して引き上げ、セル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、乾燥、焼成することにより得られるが、本発明は更にこの担体を水またはアルカリ水溶液中に入れ、飽和水蒸気圧中で養生し、水洗してから乾燥、焼成

(3)

ミック体を使用してもよい。

以下の実施例で本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム45gを加え混合して、混合液を得た。次にバイヤー法で得られた平均粒径10 $\mu$ の水酸化アルミニウムを脱水して得た活性アルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリーの粘度は200cpsであつた。このスラリー中にコージライト質モノリス担体(直径93mm、長さ76mmの円筒状)を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、600℃で10時間焼成した。この時のアルミナコーティング量は50gであつた。次にこの担体を10%NaAlO<sub>2</sub>水溶液中に入れ、150℃の飽和水蒸気圧中で10時間養生した後、水洗して担体中のNaを除去し、担体中のNa量をNa<sub>2</sub>Oに換算して0.2重量%以

(5)

して、板状結晶組織からなるアルミナ層とする。

本発明における活性アルミナ粉末は、例えばバイヤー法で得られた水酸化アルミニウムを脱水し、必要ならば粉碎して得る。また場合によつては上記のようにして得た活性アルミナ粉末に酸化セリウム等の酸化物の粉末を混合して造粒し、この造粒物を乾燥、焼成した後、粉碎したアルミナ粉末を使用してもよい。アルミナ粉末の粒度は特に限定されないが、好ましくはスラリーとなり得る粒度のもの、例えば5~50 $\mu$ 程度のものが使用される。担体上に形成するアルミナ層の厚さは目的に応じて適当に定められる。

養生およびその後の焼成条件等は以下に記す如く、形成すべき板状結晶の大きさ、目的とする担体の表面積の大きさによつて適宜選択される。

基体として使用されるモノリス担体は、通常使用されるコージライト質のものが使用されるが、特にこれに限定されることなく、他のセラ

(4)

下とした。水洗後の担体は150℃で3時間乾燥した後、800℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナ組織は、第1図に示すように板状の結晶が絡み合ったものになつていた。またこの時のアルミナは比表面積約80m<sup>2</sup>/gの $\gamma$ - $Al_2O_3$ であつた。

この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.0モル含む)中に30分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、500℃で2時間焼成した。このCeを担持した担体を塩化ロジウム水溶液500cc(Rh 0.64gを含む)中に30分間浸漬した。引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。以上のようにCeとRhを担持した後、塩化白金酸水溶液500cc(Pt 0.43gを含む)中に30分間浸漬した。これを引き上げ、セル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃の熱風で急速乾燥し、水素を5%含有する窒素ガスを流量500ccの割合で流して500℃で3時間還元

(6)

焼成し、更に500℃で2時間焼成した。触媒成分の担持量は、Ce 0.1モル、Rh 0.05g、Pt 0.35gであつた。

#### 実施例2

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム4.5gを加え混合して、混合液を得た。次にバイヤー法で得られた平均粒径40μの水酸化アルミニウムを脱水した後、平均粒径11μに粉碎した活性アルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージライト質モノリス担体(直径9.3mm、長さ7.6mmの円筒状)を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、600℃で5時間焼成した。次に、この担体を1.5% NaAlO<sub>2</sub>水溶液の中に入れ、150℃の飽和水蒸気圧中で10時間養生した後、水洗して担体中のNaを除去し、担体中のNa量をNa<sub>2</sub>Oとして0.2重量%以下とした。水洗後の担体は、

(7)

た後、水洗して担体中のNaを除去し、担体中のNa量をNa<sub>2</sub>Oとして0.2重量%以下とした。水洗後の担体は150℃で3時間乾燥した後、800℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナ組織は実施例1のものと同様であつた。

この担体に、実施例1と同様の方法でCe 0.1モル、Rh 0.05g、Pt 0.35gを担持して触媒とした。

#### 比較例1

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム4.5gを加え混合して、混合液を得た。次に平均粒径10μの活性アルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージライト質モノリス担体(直径9.3mm、長さ7.6mmの円筒状)を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、600℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナの組織を第2図に示す。

(9)

150℃で3時間乾燥した後、800℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナの組織は実施例1の担体と同様であつた。

この担体に実施例1と同様の方法でCe 0.1モル、Rh 0.05g、Pt 0.35gを担持して触媒とした。

#### 実施例3

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム4.5gを加え混合して混合液を得た。次にバイヤー法で得られた平均粒径10μの水酸化アルミニウムを脱水して得た活性アルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージライト質モノリス担体(直径9.3mm、長さ7.6mmの円筒状)を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、600℃で5時間焼成した。次にこの担体を2% NaOH水溶液の中に入れ、150℃の飽和水蒸気圧中で10時間養生し

(8)

この担体に、硝酸セリウム水溶液(Ceを1モル含む)500cc、塩化ロジウム水溶液(Rhを1.28g含む)500cc、塩化白金酸(Ptを0.68g含む)500ccを用いて実施例1と同様の方法で、Ce、Rh、Ptを担持して触媒とした。この触媒の担持量は、Ce 0.1モル、Rh 0.12g、Pt 0.72gであつた。

以上の実施例および比較例で得られた触媒について、以下のような耐久試験を実施した。

各実施例および比較例で得られた触媒をステンレス製の円筒容器に充填し、自動車用コンバーターとした。使用したエンジンは2000cc 6気筒である。コンバーターをエキゾーストパイプに接続し回転数2000rpm、吸気負圧-240mm Hg、平均空燃比A/F=14.53に設定し、触媒床温度を650°~750℃に設定した。燃料には市販の無鉛ガソリンを使用した。この条件下で2000時間運転し、耐久試験を行なつた。

これ等の触媒の性能は以下の条件での一酸化炭素(以下COと称す)、炭化水素(以下HCと称す)

30

す)、窒素酸化物(以下 $\text{NO}_x$ と称す)の浄化率を測定することによつて評価した。使用したエンジンは6気筒2000ccで、コンバーターへの入ガス温度を400℃とし、空燃比(A/F)は適宜可変とする。また排気ガス成分の分析はCOに関しては非分散型赤外分析計を、HCに関しては水素炭イオン化分析計、 $\text{NO}_x$ に関しては化学発光分析計を用いて行なつた。

上記条件で測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

	担持金属			浄化率(%)									A/F幅	
	Pt (g/個)	Rh (g/個)	Ce (mol/個)	初 期			耐 久			初期	耐久			
				CO	HC	$\text{NO}_x$	CO	HC	$\text{NO}_x$					
実施例1	0.35	0.05	0.10	95	94	94	90	90	89	0.35	0.31			
実施例2	0.35	0.05	0.10	96	94	94	92	90	90	0.35	0.31			
実施例3	0.35	0.05	0.10	93	92	92	89	89	88	0.33	0.29			
比較例1	0.72	0.12	0.11	96	94	94	93	91	90	0.37	0.33			

第1表において、浄化率とは $A/F=1.453$ のときの浄化率でありA/F幅とはA/Fを変化させて浄化率を測定し、それぞれが80%浄化率を示すA/F値、

00

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム45gを加え混合して混合液を得た。次に第2表に示す種々のアルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージライト質モノリス担体を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した。次にこの担体を10% $\text{NaAlO}_2$ 水溶液中に入れ、150℃の飽和水蒸気圧中で10時間発生した後、水洗して担体中のNaを除き、担体中のNa量を $\text{Na}_2\text{O}$ として0.2重量%以下とした。水洗後の担体は150℃で3時間乾燥した後、800℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナの組織を観察した結果を第3表に示す。

03

A/F( $\text{NO}_x$ )、A/F(CO)、A/F(HC)を求め、これから $A/F(\text{NO}_x)-A/F(\text{CO})$ 、 $A/F(\text{NO}_x)-A/F(\text{HC})$ のそれぞれを算出し、両者の値の小さい方をつた。表の数値から明らかなように、本発明による触媒は、金属担持量を半減しても、同等の浄化能力と耐久性を有している。

## 実施例4

バイヤー法で得られた平均粒径40μの水酸化アルミニウムを脱水した後、粉碎して平均粒径12μの活性アルミナ粉末を得た。この粉末90重量%と $\text{CeO}_2$ 10重量%を混合した粉末を皿型造粒機で造粒し、粒径200~320μの粒状とした後、150℃で3時間乾燥し、500℃で10時間焼成した。次にこの粒状体を平均粒径10μに粉碎して粉末とした。この粉末をコージライト質モノリス担体のコーティング粉末として使用した以外は、実施例1と同様に行なつた結果、コーティング層の組織は第1図と同様のものではあつた。

## 実施例5

02

第 2 表

No	アルミナの結晶相
1	$\rho - \text{Al}_2\text{O}_3$
2	$\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$
3	$\tau - \text{Al}_2\text{O}_3$
4	$\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$
5	$\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$
6	$\epsilon - \text{Al}_2\text{O}_3$
7	$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$
8	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

第 3 表

No	アルミナ層の組織
1	第1図に示す 板状結晶組織
2	
3	
4	
5	
6	第2図に示す結晶組織に類似
7	
8	板に類似

第3表に示した結果から明らかな如く、モノリス担体表面にコーティングされるアルミナと

04

しては $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\theta$ - $Al_2O_3$ が好ましい。  
また $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 等のアルミナ水和物をコーティングする場合には、養生前に脱水することにより第2図に示した各種活性アルミナ( $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\theta$ - $Al_2O_3$ )としてから養生すればよい。

#### 実施例6

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウムを加え混合して、混合液を得た。次にパイヤー法で得られた平均粒径10 $\mu$ の水酸化アルミニウムを脱水して得た活性アルミナ粉末500gを混合液に加え、アルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージライト質モノリス担体を120秒間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥した後、500℃で5時間焼成した。次にこの担体を5% KOH水溶液中に入れ、100℃~200℃の種々な温度の飽和水蒸気圧中で10時間養生した後、150℃で3時間乾燥

05

成が得られる。使用するアルカリとしては、例えばNaやKのように養生後の水洗で溶脱しやすいものが好ましい。アルカリ使用量としては例えばpH12~14となるようにする。

第1図に示したような板状結晶は養生により生成するペーマイト( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )結晶の形態粒子である。従つて養生後の焼成条件によつて、アルミナ層の比表面積を自由に変わることができ、例えば800℃×3時間の焼成で比表面積は約80  $m^2/g$ のものが得られ、1000℃×3時間の焼成では比表面積約50  $m^2/g$ のものが得られるが、特に600℃以上で結晶水を完全に除去することができ、また1200℃以上では板状組織が破壊されて $\alpha$ -アルミナが生成するので好ましくは600℃~1200℃である。

ペーマイト板状結晶の大きさは、養生温度および $NaAlO_2$ 、NaOHまたはKOH等の濃度によつて異なるので、これ等の条件を変更することによつて板状結晶の大きさをおおむね変えることができる。一万モノリス担体表面にコーティング

07

し、800℃で3時間焼成した。得られた担体のアルミナの組織は、第1図に示す組織と同様のものではあつた。また、板状結晶の大きさは養生温度が高いものほど大きくなつていた。

以上のように本発明によれば担持金属を半減しても従来のものと同様の触媒活性が得られる。このことは、担持金属であるPt, Rh, Pd等の貴金属の資源的、価格的問題を考慮して非常に有効である。このように本発明の担体が担持金属を減らしても高活性であるのは、担体表面のアルミナ層を板状組織にすることによつて、反応物質( $NO_x$ , CO, HC等)のアルミナ層内での拡散が容易となり、担持金属がより有効に作用するようになったためと考えられる。

以上の実施例において、養生時に担体を浸漬する水溶液として $NaAlO_2$ 水溶液、NaOH水溶液およびKOH水溶液を用いたが、その他 $Ba(OH)_2$ 等のアルカリ水溶液を用いて養生しても第1図の組織と同様のアルミナ組織が得られる。また水中養生しても第1図の組織と類似のアルミナ組

06

成されるアルミナはアルミナ水和物(例えば $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )および活性アルミナ(例えば $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ - $Al_2O_3$ )が使用されるが、養生時のアルミナがアルミナ水和物である場合には、板状のペーマイト結晶はあまり大きくなりえないため、養生時のアルミナの形態は活性アルミナであるのが好ましい。

以上の如く、本発明によれば担持金属を半減しても良好な活性と耐久性を有する触媒を製造することができる。また本発明方法は排気ガス浄化用触媒は勿論、酸素センサ、リーセンサ等のようなガスと接触し、かつ表面に活性アルミナ層を有する装置にも応用し得る等、本発明は極めて大なる価値を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の触媒担体のアルミナ組織写真、第2図は、従来の触媒担体のアルミナ組織写真である。

08

才 1 図



才 2 図

